PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Sección A12

Biodegradabilidad y propiedades biocidas

A12.1 Introducción 2

A12.2 Biodegradabilidad 2

A12.3 Propiedades biocidas 2

Referencias 4

El Manual técnico de formiatos se actualiza de manera continua.
Para verificar si existe una versión más reciente de esta sección, visite el sitio
www.salmuerasdeformiato.com/manual

CABOT
creating what matters
Specialty Fluids

AVISO Y DESCARGO DE RESPONSABILIDAD. Los datos y las conclusiones que figuran en este documento se basan en trabajos que se consideran confiables; sin embargo, CABOT no puede garantizar y no garantiza que otros obtengan resultados y/o conclusiones similares. Esta información se proporciona para su conveniencia y para fines meramente informativos. No se otorga garantía alguna, ya sea expresa o tácita, en lo relativo a esta información, o cualquier producto al que se refiera. CABOT NO SE HACE RESPONSABLE DE GARANTÍA ALGUNA, EXPRESA O TÁCITA, YA SEA DE COMERCIALIZACIÓN O IDONEIDAD PARA UN PROPÓSITO PARTICULAR EN CUANTO A (i) LA INFORMACIÓN, (ii) CUALQUIER PRODUCTO O (iii) LA VIOLACIÓN DE PROPIEDAD INTELECTUAL. Por el presente documento, CABOT no se hace responsable ni acepta responsabilidad alguna, en ningún caso, ante daños de cualquier tipo en relación con el uso o la fiabilidad de esta información o de cualquier producto con el que se encuentre relacionada.

© 2009 Cabot Corporation, M. A. - EE. UU. Todos los derechos reservados. CABOT es una marca comercial registrada de Cabot Corporation.

A12.1 Introducción

Un fluido ideal de perforación y terminación debería ser biodegradable cuando se descarga al ambiente, pero al mismo tiempo debería mostrar propiedades biocidas cuando se lo utiliza en aplicaciones de perforación y terminación de pozos. En la mayoría de los fluidos de perforación y terminación de pozos, es necesario agregar biocidas para proteger los fluidos o aditivos contra la biodegradación. Debido a que los biocidas están destinados a matar organismos vivos, la mayoría de los productos biocidas plantean un riesgo de salud, seguridad y medio ambiente significativo, y el uso de aditivos semejantes debe evitarse en caso de ser posible.

Las salmueras de formiato son únicas porque tienen propiedades biocidas en concentraciones de trabajo; no obstante, son fácilmente biodegradables cuando se diluyen en concentraciones bajas y pueden descargarse en forma segura al ambiente. Sus propiedades biocidas naturales en concentraciones de trabajo implican que ni las salmueras ni los aditivos orgánicos utilizados ellas se biodegradarán durante la aplicación en campo o el almacenamiento.

En los últimos diez años, se han utilizado salmueras de formiato de potasio y cesio sin biocidas como fluidos de terminación, reparación y suspensión en casi 150 operaciones de pozos de alta presión y alta temperatura (HPHT). A juzgar por pruebas microbiológicas convencionales, estas salmueras parecen haber permanecido estériles y libres de microorganismos viables. Las salmueras de formiato de potasio y cesio también han sido utilizadas sin biocidas como fluidos de perforación de pozos de alta presión y alta temperatura en los últimos años, sin problemas evidentes. Se podría suponer la esterilidad de los lodos de perforación a base de formiato si se evalúan convencionalmente; no obstante, la llegada de sondas FISH (hibridización fluorescente in situ) ha demostrado la presencia de Archaeas en diversos lodos de campo.

A12.2 Biodegradabilidad

El ión de formiato ($HCOO^-$) es orgánico, lo que significa que las autoridades requieren la prueba de degradación para la descarga de fluidos de formiato. Para la biodegradabilidad, no existe ningún procedimiento de prueba recomendado por PARCOM aún, pero actualmente la prueba más aceptada es una prueba de biodegradabilidad disponible de 28 días, que se realiza en el laboratorio en condiciones aeróbicas.

Shell Research ha llevado a cabo varios estudios de biodegradabilidad aeróbica en sales de formiato [1].

El formiato de sodio, potasio y cesio, fueron evaluados mediante 301D (prueba de botella cerrada) en el Huntingdon Research Centre, Inglaterra. Los resultados de este estudio se muestran en la Tabla 1. También, se han llevado a cabo la DQO, DBO_5 y 301 E (prueba de filtrado OECD modificada) en el formiato de potasio y sodio. Estos estudios se realizaron para Shell Research en Acer Environmental y los resultados se incluyen en la Tabla 2 y en la Tabla 3.

Se utilizan las definiciones siguientes:

- **DTeO: Demanda teórica de oxígeno**
  La DTeO se puede calcular a partir de la fórmula de la sustancia y su pureza o de las partes relativas de los componentes principales.
- **DQO: Demanda química de oxígeno**
  La DQO mide la demanda de oxígeno "total" de una sustancia y se basa en el grado de reducción de una solución acuosa de dicromato acuoso caliente.
- **DBO: Demanda bioquímica de oxígeno**
  La DBO mide la demanda de oxígeno de una solución acuosa de una sustancia cuando se expone al oxígeno en agua. El oxígeno se consume por bacterias inoculadas en la celda de prueba. La DBO es, de este modo, una medida de la demanda de oxígeno de una sustancia en su ambiente natural. Para la DBO es necesario un período específico, ya que la demanda de oxígeno de una sustancia aumenta con el tiempo. La medición normal se toma después de cinco días (DBO_5).
- **DBO / DQO**
  La relación DBO / DQO es una medida del punto de degradación biológica.

En base a todas las pruebas de biodegradabilidad realizadas por Shell, podría concluirse que las salmueras de formiato se biodegradan fácilmente y todas aprueban el "Criterio de ventana de tiempo"; es decir, sustancias que alcanzan una biodegradación del 60% deben hacerlo dentro de los diez días de haber alcanzado el nivel del 10%.

A12.3 Propiedades biocidas

Una ventaja de las salmueras de formiato sobre los demás fluidos utilizados para perforación y terminación de pozos es que son biodegradables (cuando se diluyen) y, por lo tanto, ambientalmente aceptables. Sin embargo, cuando se utilizan las salmueras de formiato como fluidos de terminación o empaquetadores en concentraciones bajas, es importante que la concentración de formiato sea suficientemente alta como para inhibir el crecimiento de bacterias.

Los niveles de formiato que inhiben el crecimiento de bacterias han sido determinados por Shell Research para bacterias aeróbicas y anaeróbicas en salmueras de formiato de sodio diluido [1]. Se seleccionó el formiato de sodio debido a que se trata de la salmuera normalmente utilizada en aplicaciones de baja densidad donde el crecimiento de bacterias puede ser un problema.

El crecimiento de bacterias aeróbicas se espera en su mayoría en el equipo de superficie y, por lo tanto, la prueba se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se evaluó un inóculo que contenía una amplia gama de bacterias aeróbicas midiendo la extracción de carbono orgánico disuelto (COD).

La exposición a bacterias reductoras de sulfato anaeróbicas son más propensas a ocurrir en condiciones de contaminación; es decir, a temperatura elevada. Por lo tanto, la prueba de inhibición se llevó a cabo en temperaturas que reflejaron esto. Se utilizaron dos cultivos de SRB: el T670 (mesofílico) que crece de forma óptima a 30°C/86°F, y el TSRB1 (termofílico) que crece de forma óptima a 60°C/140°F. No se dispuso de ningún cultivo que creciera de forma óptima a temperaturas mayores. Debido a que el formiato no es un sustrato "completo" para SRB, las pruebas de inhibición se realizaron en medios que soportan el crecimiento de cultivos ante la ausencia de formiato.

Con las bacterias aeróbicas y anaeróbicas, el nivel de inhibición se encontró aproximadamente en 1 M (6.8% en peso), que corresponde a una densidad de salmuera de aproximadamente 1.04 g/cm³ / 8.7 lb/gal.

Tabla 1 Biodegradabilidad disponible, "Prueba de botella cerrada; 301 D".

Prueba	Formiato de sodio (16 mg/L)	Formiato de potasio (18 mg/L)	Monohidrato de formiato de cesio (45 mg/L)
DBO_{28} [mg O_2/L]	3.85	3.15	3.35
Demanda teórica de oxígeno (DTeO) 1) [mg O_2/L]	3.76	3.42	4.05
Porcentaje de biodegradación (28 días) [%]	102	92	83
"Criterio de ventana de tiempo" 2)	Aprobado	Aprobado	Aprobado

1) Calculado como DTeO (benzoato de sodio) × conc. (benzoato de sodio) + DTeO (formiato) × conc. (formiato).
2) "Criterio de ventana de tiempo": las sustancias que alcanzan una biodegradación del 60% deben hacerlo dentro de los diez días de haber alcanzado el nivel del 10%.

Tabla 2 Valores DQO y DBO_5 para formiato de sodio y potasio.

Prueba	Formiato de sodio (16 mg/L)	Formiato de potasio (18 mg/L)
DQO [mg/L = mg/g] (muestra de 1000 mg/L)	112	93
DBO_5 [mg/g] (muestra de 50 mg/L)	4	8

Tabla 3 Biodegradabilidad disponible, "Prueba de filtrado OECD modificada 301 E".

Prueba	Formiato de sodio		Formiato de potasio	
	11.8 mg/L	31.2 mg/L	11.7 mg/L	30.4 mg/L
Biodegradación (7 días) [%]	13	6	17	6
Biodegradación (14 días) [%]	89	92	92	94
Biodegradación (21 días) [%]	91	94	90	92
Biodegradación (27 días) [%]	81	90	75	89
Biodegradación (28 días) [%]	90	88	80	89

En ambas pruebas se utilizaron condiciones de "alimentación ideal", lo que raramente ocurre en el campo. Por consiguiente, las pruebas reflejan el peor de los casos.

Las pruebas de Shell respaldan la experiencia de campo de Cabot Specialty Fluids, en especial en cuanto a que las salmueras de formiato son biostáticas o biocidas en concentraciones comúnmente utilizadas para aplicaciones en yacimientos y a que no se requiere adición de biocidas. Actualmente, se investigan dos instancias inusuales en las que se han hallado bacterias en fluidos de perforación con formiato de potasio y cesio.

Referencias

[1] Howard, S.K., Houben, R.J.H., Oort, E., Francis, P.A.: 'Formate Drilling and Completion Fluids – Technical Manual', Informe de Shell SIEP 96-5091, 1996.